

科学研究費補助金（特別推進研究）公表用資料
〔研究進捗評価用〕

平成20年度採択分

平成23年5月12日現在

研究課題名（和文）**ナノグラフェンの端の精密科学: エッジ状態の解明と機能**

研究課題名（英文）Physical chemistry of nanographene edges: edge states and their electronic and magnetic functions

研究代表者

榎 敏明 (ENOKI TOSHIAKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授



研究の概要：グラファイトの一枚のシート(グラフェン)と縮合多環系芳香族炭化水素分子の間に位置するナノグラフェンの電子構造は端の形状の幾何学構造に大きく依存し、ジグザグ型の端には特異なエッジ状態と呼ばれる局在スピンをもちた π 電子状態が形成される。このようなエッジ状態は、電子授受機能、化学反応活性点として働き、その局在スピンは分子磁性設計の要素となる。本研究では、ナノグラフェン端の原子分解能での電子構造の解明により「ナノグラフェンの端の精密科学」を創成するとともに、炭素2次電池、キャパシタ、触媒等の仕組みの基礎となるグラフェン端での電子授受機能・化学反応性の解明、エッジ状態に基づく分子磁性体の開拓、電子・スピン機能を用いた分子素子への発展を目指す。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：走査プローブ顕微鏡、電子・電気材料、磁性、ナノ材料、表面・界面

1. 研究開始当初の背景

(1) グラフェンの研究は2004年のグラフェンの単離が成功に遡る。その約10年前に、我々を中心としたナノグラフェン研究がスタートした。本研究開始当時は、グラフェンの物理、エレクトロニクスの研究と我々のグラフェン端の物理化学研究は独立な課題に近い形で進行していた。本研究での我々の貢献を中心にして、両者が融合し、物理、化学、エレクトロニクスを含む広域な研究が創成されつつある。

2. 研究の目的

(1) グラフェンの端、ナノグラフェンの幾何学構造に依存した電子状態、特に、エッジ状態の解明とその背景にある物理、化学の仕組みの理解を行う。

(2) グラフェン端の電子的・化学的・磁氣的活性を明らかにし、その活性に基づくナノグラフェンの性質を明らかにするとともに、ナノグラフェンをホストとするホスト-ゲスト相互作用に基づく電子的・化学的・磁氣的新現象の発見を行う。

上記を基礎に、グラフェン端の分子科学の新分野の開拓を行う。

3. 研究の方法

(1) STM/STS、AFM、Raman 分光、X線吸収分光実験を通してグラフェン端、ナノグラフェンの電子構造の解明をする。

(2) ナノグラフェンのネットワーク構造からなる多孔性炭素(活性炭素繊維)を用いて、ナノグラフェンの磁性解析を行う。また、種々のゲスト分子とのホスト-ゲスト相互作用に基づく電荷移動現象、磁性現象、力学的現象等の解析をする。

(3) 電気化学環境でのナノグラフェン、グラフェン端でのゲスト分子との相互作用の解明を電気化学STM、電気化学AFM、電界効果トランジスタ(FET)構造等を用いて行う。

(4) グラフェンナノ構造を用いたFETデバイスを作製し、エッジ状態を用いたスピントロニクス素子の開拓を行う。

(5) エッジ状態の電子構造の理論的解明とナノグラフェンの電子輸送現象の理論的予想を行う。

4. これまでの成果

(1) グラフェンの端のSTMによる観察の結果、アームチェア端付近にhexagonalな超格子構造と超格子点における3回対称性を有する微細構造を見出した。理論的な解析の結果、電子波のDirac点の谷間散乱による干渉効果によるものであることが明らかにされた。

(2) 酸化グラフェンを非接触 AFM により調べ、約 9 nm の間隔で配列した 1 次元皺の周期構造を見出した。これは、ジグザグ方向に、エポキシリングが配列することによって出来る酸化構造であり、1 次元酸化グラフェンを挟んで、ジグザグナノグラフェンリボンが形成されたことと理解される。また、AFM 探針により、意図的にカットすることにより、グラフェンナノ構造の作製に成功した。

(3) グラフェンナノリボンの X 線吸収スペクトルの実験から、グラフェン端にエッジ状態が存在し、1500 °C 以上の加熱により、端の融合を通してエッジ状態が消失することを明らかにした。

(4) 修飾端構造を有するナノグラフェンを強結合模型および第一原理計算によって解析し、AB 副格子間に強い非対称を導入することで磁性発現が可能であることを解明した。また、有効質量近似により、Raman G バンドの電子格子相互作用と電磁相互作用を解析し、グラフェン端でのラマン強度がレーザーの分極方向と端の方向との相対関係に強く依存することを明らかにした。

(4) イオン液体中でグラファイト電極との界面にイオン液体のイオンペアの大きさに相当する層からなるステップ構造が生じることを電気化学 FM-AFM 観察により見いだした。平坦で電荷をもたないグラファイト電極上でも局所的に厚みの異なる層構造が液体中でも安定に存在することを示した。

5. 今後の計画

グラフェンの電子的・磁氣的・化学的活性の根源であるエッジ状態のマイクロプロブ顕微鏡を用いた系統的研究を行う。また、熱処理により、端の化学構造を系統的に変化させ、X 線吸収スペクトルと磁気測定手段を併用して、電子状態と構造・化学的環境との関連を探る。また、端での化学反応の問題については、エッジ状態をもつナノグラフェンのモデル分子を用いた電気化学的展開や、ナノグラフェンとゲスト分子との相互作用を電気化学環境下で検証することを推進する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

[原著論文] (計 65 件)

- ① K. Wakabayashi, K. Sasaki, T. Nakanishi, and T. Enoki, Electronic states of graphene nanoribbons with analytic solutions, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **11** (5), 054504-1-17 (2010).
- ② K. Sasaki, K. Wakabayashi, and T. Enoki, Polarization dependence of Raman spectra in strained graphene, *Phys. Rev. B* **82** (20), 205407-1-10 (2010).
- ③ K. Takahara, S. Hao, H. Tanaka, T. Kadono, M. Hara, K. Takai, and T. Enoki, Mechanical-compression-induced magnetic

ordering of nanographene spins, *Phys. Rev. B* **82** (12), 121417-1-4 (2010).

- ④ S. Fujii and T. Enoki, Cutting up the graphene into small pieces, *J. Amer. Chem. Soc.* **132** (29), pp 10034-10041 (2010).
 - ⑤ V. L. J. Joly, M. Kiguchi, K. Takai, T. Enoki, et. al., Observation of magnetic edge-state in graphene nanoribbon, *Phys. Rev. B* **81**(24), 245428-1-6 (2010).
 - ⑥ V. L. J. Joly, K. Takahara, K. Takai, K. Sugihara, and T. Enoki, M. Koshino and H. Tanaka, Effect of electron localization on a edge-state spins in a disordered network of nanographene sheets, *Phys. Rev. B* **81** (11), 115408-1-5 (2010).
 - ⑦ K. Sasaki, M. Yamamoto, S. Murakami, R. Saito, M. S. Dresselhaus, K. Takai, T. Mori, T. Enoki, K. Wakabayashi, Kohn anomalies in graphene nanoribbons, *Phys. Rev. B* **80**, 155450-1-11 (2009).
 - ⑧ T. Enoki and K. Takai, The Edge-state of nanographite and the magnetism of the edge-state spins, *Solid State Commun.* **149**, 1144-1150 (2009).
 - ⑨ H. Sijia, K. Takai, and T. Enoki, Electronic and magnetic properties of acid-adsorbed nanoporous activated carbon fibers, *Carbon* **46**(1), 110-116 (2008).
- [学会発表] (計 168 件、内招待講演 88 件)
- ① T. Enoki, “Edge state of nanographene and its magnetic functions”, Nobel Symposium on Graphene and Quantum Matter, Stockholm, Sweden, May. 27-31, 2010.(招待講演)
 - ② T. Enoki, “Unconventional Electronic and Magnetic Properties of Nanographene”, Okazaki Conference 2009: From Aromatic Molecules to Graphene: Chemistry, Physics and Device Application, Feb. 21-23, 2009.(招待講演)
 - ③ T. Enoki “Unconventional electronic and magnetic properties of nanographene”, ICTP Conference ‘Graphene Week 2008’, International Center for Theoretical Physics, Trieste, Italy, Aug. 25-29, 2008.(招待講演)
- [図書] (計 1 件)
- ① S. Pati, T. Enoki, C. N. R. Rao, Graphene and its Fascinating Attributes, World Scientific and Academic Press, 2011

[受賞]

- ① 榎 敏明、日本化学会賞、2011 年
- ② 若林克法、文部科学大臣表彰若手科学者賞、2010 年
- ③ 高井和之、日本物理学会若手賞、2010 年
- ④ 榎 敏明、分子科学会賞、2009 年

ホームページ等

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~enoki/index.html>